RAMAN SCATTERED LIGHT INTENSIFYING DEVICE

Publication number: JP9257578 (A) 1997-10-03 Publication date:

FUTAMATA MASAYUKI; OTSUTOO ANDOREASU Inventor(s):

AGENCY IND SCIENCE TECHN Applicant(s):

G01J3/44; G01N21/27; G01N21/64; G01N21/65; G01J3/44; G01N21/25; G01N21/63; G01N21/64; (IPC1-7): G01J3/44; G01N21/27; G01N21/65

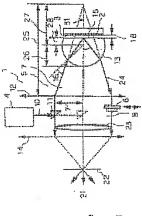
- international; Classification:

Application number: JP19960093555 19960322

Priority number(s): JP19960093555 19960322

Abstract of JP 9257578 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To intensify the Raman between the bottom surface 15 and a surface of the base board 2 is directly observed in the rear of a condenser lens 12 through a interference fringe of the scattered light, and the base board 2 is pressed sample 3 on a base board 2 through a microscopic trangular prism 11 and a Weierstrass & Releta prism 13. At this time, reflectance from the metallic base board 2 is monitored by a light detector 6, and a controlled, and an illuminating angle 16 to a bottom Therefore, a Raman hand from the sample (chemical species) 3 is increased by an increased local electrid field in the vicinity of a surface of the scattered light from a sample existing in the vicinity visible radiation irradiating device 4 is applied to a head, and is adjusted to an optimal thickness with plasmon(SPP) by using visible radiation by a total reflection attenuating(ATR) method. SOLUTION: The visible (p)-polarization incident light from a resonance angle of an SPP.; A void thickness 18 of a transition metal surface, and observe it with against the bottom surface 15 by a micrometer high sensitivity by resonantly exciting a surface height from the optical axis of the prism 11 is every sample 3 to effectively excite the SPP. surface 15 of the prism 13 is adjusted to a base board 2.



Data supplied from the esp@cenet database --- Worldwide

開特許公報(4) (12) **公** (19) 日本国特許庁 (JP)

Also published as: 3 JP3101707 (B2)

特開平9-257578

(11)特許出版公開番号

(43)公開日 平成9年(1997)10月3日

技術表示個所				
		O		
	3/44	12/12	21/65	
н	G 0 1 J	G 0 1 N		
庁内整理番号				
徽別記号				
	3/44	12/12	21/65	

G011 G01N

(51) Int.Cl.*

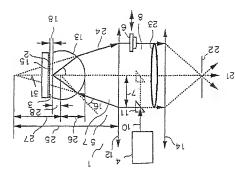
(22)出際日 平成8年(1996) 3 月22日 工業技術院長 東京都千代田区限が昭 1丁目 8 帯 1 号 株計社號30条第 1 項適用申請者り 1995年9 月 日本資 次域県ンペ店市東 1 丁目 1 番 1 工業技術 1 工業技術 空協会発行の「真空 Vol. 38」に発表 (72)発明者 オットー アンドレアス 素域県へに作東 1 丁目 1番 1 業 大成機の発売の所の所定産業技術融合領域の形成的 (74)指定代型人 工業技術配合領域の形成的	(21) 出願番号	特顯平8-93555	(71) H	(71) 出願人 000001144
				工業技術點長
	(22) 出顧日	平成8年(1996)3月22日		東京都千代田区覆が関1丁目3番1号
			(72)発	
	特許法第30条第1	項適用申請有り 1995年9月 日	日本漢	茨城県つくば市東1丁目1番4 工業技術
(72)発明者 オットー アンドレアス 教婦県つくば市東1丁目1番4 工業力 院産業技術服合領域研究所内 (74)指定代理人 工業技術配金業技術配合領域研究	空協会発行の「真	空 Vol. 38」に発表		院産業技術機合領域研究所内
数域県つくば市東1丁目1番4 工業1 院産業技術議合館域研究所内 (74)指定代理人 工業技術院産業技術院会院域研究			(72)発	色明者 オットー アンドレアス
院産業技術議合領域研究所内 (4)指定代理人 工業技術院産業技術院会領域研究			.,,	茨城県つくば市東1丁目1番4 工業技術
(74)指定代理人 工業技術院産業技術融合領域研究				院産業技術融合領域研究所内
			(74)指	自定代理人 工業技術院產業技術融合領域研究所是

ラマン散乱光増強装置 (54) [発明の名称]

(57) [要約]

極微弱なラマン散乱光成分を増強し、高感度で観測し分 【課題】 金属表面近傍に存在するあらゆる試料からの 析する装置に関するものである。

【解決手段】 A'TR法によりプリズム底面へのp 偏光 度を増強する。コーン上に放射されるラマン散乱光を全て集光し、分光器に伝達することにより非常に効率的な レーザー光の入射角と空隙厚さを共鳴条件に一致させる によって増強された金属表面近傍の電場は、理論計算に より金属の誘電率に依存するが、金銀銅以外の遷移金属 についても十分大きいことが確められた。この局所電場 によりその近傍に存在する化学種からのラマンバンド強 ことにより、金属表面プラズモンを共鳴励起する。それ 噌強が得られる。



(5)

特歴平9-257578

【請求項1】 遷移金属表面付近に存在する試料からの ラマン散乱光を、試料に焦点を置く照射・集光のための 光学系、及び金属表面プラズモンを励起するためのAT R-SPP光学系により増強する装置。

(請求項2) 前記金属は、金・銀・銅の他に自金・二 ッケル等の誘電率の虚部が大きな遷移金属であることを

【請求項3】 前記試料は、固体、液体、気体またはそ 特徴とするラマンスペクトル増強装置。

の混合物であることを特徴とするラマンスペクトル増強 【請求項4】 前記照射・集光のため光学系は、球面収

-60度で可変であり、試料からの0-60度の極角及 び0-360度の方位角に放射される散乱光を集光でき 7以上の高屈折率ガラスまたは結晶材料製のバイヤシュ ン、マイクロメータヘッドからなることを特徴とするラ 差のないことを特徴とし、プリズム底面への入射角が0 【請求項5】 前記ATR-SPP光学系は屈折率1. トラス型プリズムと金属基板固定用二軸サスペンジョ ることを特徴とするラマンスペクトル増強装置。

記試料に所定の入射角で照射する照射光学系と、第一の [請求項6] 遷移金属の基板と、前記遷移金属の基板の 表面近傍に位置する試料に照射する可視光のP-備向光 を生成する可視光照射装置と、前記試料の表面に焦点を 置き前記可視光照射装置からの可視光のP-偏向光を前 レンズと第二のレンズを共通光軸上に備え前記試料から 発生するラマン散乱光を集光する集光光学系と、前記第 -のレンズと第二のレンズとの間に配置されている光検 出器とを備え、前記光検出器の出力によって前記入射角 を表面プラズモンの共鳴角に調整するように構成したこ とを特徴とするラマンスペクトル増強装置。

【発明の詳細な説明】 [0001]

【発明の属する技術分野】この発明は金属表面近傍に存 在する微量試料からの極微弱なラマン散乱光成分を増強 し、高感度で観測し分析する装置に関するものである。 00021

知られていて、物質の存在状態の評価に用いられる。近 年、高性能マルチチャンネル光検出器及び高効率分光器 の開発が行われているが、それを用いても金属表面近傍 【従来の技術】ラマンスペクトルは、固体、液体、気体 及びその混合物の分子振動スペクトル測定法として従来 化は非常に弱く、スペクトル測定は一般には困難である 64/65 (1993) 381-389)。これらの跋 量化学種は金属表面固有の吸着電子状態を有し、それに に存在する単分子層以下の微量化学種からのラマン散乱 n. Spectrosc. Relat. Phenom. (T. Maeda etal., J. Electro

より特徴的な触媒活性や反応性を示すことが多いので、

その観測が重要である。そこで何らかの方法により、こ の数量化学種からのラマン散乱光強度を増強した上で観

測し、分析する必要がある。 [0000] 【発明が解決しようとする課題】従来、金・銀・銅の金属に対していわゆる"firstーlayer"SER 種からのラマン散乱、光強度を増強する試みがなされてき et al., J. Phys. :Condens. M atter4(1992)1143-1212).\$ Scattering)を用いて、その表面付近の化学 理論的及び実験的に特定の化学種の特定のラマンバンド のみが増強されることが証明されている(A. Otto たが、この方法では"原子レベルの粗さ"を必要とし、 S (Surface Enhanced Raman

【0004】本発明は上記の加き事情に鑑みてなされた た、上記以外の金属へは適用できない。

「原子レベルの粗さ"を必要とせず単結晶表面への適用 も可能であり、かつその表面近傍の任意の化学種のラマ ンバンドが同等に増強される方法を確立することを目的 ものであって、金・鎭・銅以外の金属にも適用でき、 とするものである。

[0005]

マンスペクトル増強装置。

傍の試料に焦点を置く集光系、バイヤシュトラスプリズ ム及び二軸サスペンジョン、マイクロメータヘッド、及 び散乱光集光系からなる。全反射減衰法(ATR法)に より、可視光を用いて表面プラズモン(SPP)を共鳴 励起することで試料からのラマン散乱光を増強する。更 網を含む内部減衰の大きな白金やニッケル等の遷移金属 【課題を解決するための手段】この目的に対応して、こ の発明のラマン散乱光増強装置は金属基板とその表面近 に、このラマン散乱光を効率的に集光する光学系を備え ることを特徴としている。金属基板としては、金・銀・ の蒸着膜や単結晶または精密に制御された条件で調製さ れた光学的に平滑な膜を用いる。

[0000]

ので、照射光学系7と集光光学系8とを備えている。照 一、またはクリプトンレーザー等を使用する。照射・集 光光学系与は可視光のPー偏向光を試料3に照射し、ま **た試料3から発生するラマン散乱光を集光するためのも** 形態を示す図面について説明する。図1において1はラ 集光光学系5と、光検出器6とを備えている。基板2と しては、金・銀・鍋を含む内部減衰の大きな白金やニッ ケル等の蒸着膜や単結晶または精密に制御された条件で 調製された光学的に平滑な膜を用いる。 可視光照射装置 偏向光10を生成するものである。レーザー光源として はアルゴンイオンアー并一の街、ヘリウムネオンワー并 【発明の実施の形態】以下、この発明の詳細を一実施の 4はレーザー光源と偏向光学素子を備え、可視光のP-は、基板2と、試料3と、可視光照射装置4と、照射・ マン散乱光増強装置であり、ラマン散乱光増強装置1

(3)

(2とバイヤシュトラス (Weierstrass)プ ラスプリズム13と第一の集光レンズ12と第二の集光 系8とに共通である。第一のレンズ12と第二のレンズ 討光学系71は微小三角プリズム11と第一の集光レンズ リズム13を備えている。集光光学系8はバイヤシュト レンズ14とを備えている。バイヤシュトラスプリズム 13と第一の集光レンズ12は照射光学系7と集光光学 14との間に光検出器6が配置されている。

[0007] このように構成されたラマン散乱光増強装 置1においてラマン散乱光の測定は次のようになされ

ることで、表面プラズモンSPPの共鳴角に容易に調整 【0008】可視光照射装置4は可視光のp-偏光入射 光10を微小三角プリズム11に入射する。 バイヤシュ トラスプリズム13の底面15への入射角16は、光軸 からの入射ビーム高さ17を、微小三角プリズム11に より制御することでコントロールされる。この入射角1 6は、基板2からの反射率を光検出器6によりモニタす

【0009】バイヤシュトラスプリズム13の底面15 と基板2表面との空隙厚さ18は、マイクロメータヘッ る。空隙厚さ18は、散乱光の干渉縞を通して第一集光 レンズ12の後方で直接観測でき、少なくとも1/2波 長から2波長までの間で1/4波長毎に制御される。こ のようにして、表面プラズモンSPPを効果的に励起す るために、試料によって決まる最適空隙厚さに容易に調 整することができる。ここで、第一集光レンズ12及び バイヤシュトラスプリズム13は、球面収差を有さない ので入射光は常に基板2の表面の中心を照射する。図3 に、バイヤシュトラスプリズム/空隙/鍋フタロシアニ ン/白金試料のA TR反射率及びC u b c のラマンバン ド (1530cm-1, A_{1g}) の強度の入射角 (A) 及び ドにより基板2を底面15に押しつけることで制御され 空隙厚さ佐存性(B):それぞれ(a)実験値及び

特開平9-257578

る。このバイヤシュトラスプリズム13は、表面プラズ ズム/空気/銀試料からの514.5nmの液長の散乱 光の虫。=36.2 が8。=19.5) に低減でき {(sinas)/n}, n:屈折率、サファイアプリ モンSPPコーン内に放射される全てのラマン散乱光を [0010]また散乱角α。はバイエルシュトラスプリ ズム13を用いることにより、Bs (=arcsin 集光するために非常に重要である。

(例えば先の系で36.2°)でコーン状に放射される 7)を用いても、受容角≤35。であるので全てを集光 することはできない。 金属表面近傍に存在する試料から の散乱光は金属基板の高い反射率のためにバイエルシュ トラスプリズム13及び第2集光レンズ14へと放射さ れる。このラマン散乱光光束21は、第2集光レンズ14により分光器の入射スリット22に集光される。 数乱光は、実用的に最もF値の小さな集光系 (F/0. [0011] 半球状や半円筒状プリズムでは、共鳴角 [0012]

液媒質中の化学種のラマンバンドは、空気媒質の場合の 質中では約300倍、白金系でも288倍)。また水溶 約4倍の更に大きな増強を示した (銀系では木溶液媒質 で約1000倍、白金系でも約1000倍)。表1に本 発明のラマン散乱光増強装置による吸着種であるCuP 【実施例】以下、本発明に係わるラマン散乱光増強装置 により、観測された銀・金・銅または白金表面の銅フタ ロシアニン分子のラマンスペクトルは、SPP共鳴条件 の下で図2及び表1に示すように、全てのバンドについ て著しく大きな増強度を示した(例えば銀系では空気媒 cのラマンバンド強度の増強度の基板金属依存性を示

[0013] [表1]

特開平9-257578

(4)

Enhancement factor for Raman band intensity of CuPc (u=fum) on gold (Au), copper (Cu), silver (Ag) and platinum (P) under the SPP resonance.

(cm ⁻¹) Au Co Ag Ag Pt 1 1535 49,9 22,6 275 1228 288 1455 1467 1416 20,5 288 1305 269 1311 147 45,8 19,9 25,6 1322 269 1311 147 45,8 19,9 25,8 1125 136 1115 38,0 20,2 25,6 1125 136 1115 38,0 20,2 25,6 1128 139 25,9 43,4 25,8 21,8 25,8 21,8 25,8 21,8 25,8 21,8 25,8 21,8 25,8 21,8 25,8 21,8 25,8 21,8 25,8 21,8 25,8 21,8 21,8 21,8 21,8 21,8 21,8 21,8 21	Wavenumber	Enhance	Enhancement factor*	DI.*		
49.9 22.6 215 1228 146 20.5 28 1305 28 1305 28 1305 28 1305 28 1305 28 1305 28 1305 28 1305 20.0 20.0 20.0 20.0 20.0 20.0 20.0 20	(cm ⁻¹)	Au in nir	ii Qu	Ag in air	Ag in water	r F
41.6 20.5 228 1305 5 55.4 22.5 236 1322 5 45.8 19.9 28 1153 28.0 20.2 20.2 20.2 20.2 20.2 20.2 20.2	1535	49.9	22.6	275	1228	288
55.4 2.2.5 286 1922 3 45.8 19.8 19.7 28 1153 38.0 20.2 252 1128 43.4 258 37.0 251 27.6 251	1457	41.6	20.5	288	1305	569
45.8 19.8 35.7 19.9 48.8 19.7 25.8 1153 38.0 20.2 25.2 112.8 43.4 25.8 37.0 251 251 251 251	1347	55.4	22.5	286	1322	294
35.7 19.9 48.8 19.7 238 1153 38.0 20.2 232 1128 43.4 258 37.0 251 251 251 251	1311	45.8	19.8			
48.8 19.7 258 1153 38.0 20.2 252 1128 43.4 258 37.0 251 251	1212	35.7	19.9			
38.0 20.2 1128 43.4 258 37.0 251 251 251	1147	48,8	19.7	258	1153	136
252 1128 43.4 228 37.0 251 251 251	1112	38.0	20.2			
43.4 258 37.0 251 37.6 251	1035			252	1128	139
37.0 37.6 251 251	656	43.4				
37.0 37.6 251 251	840			258		132
37.6 251 251	753	37.0				
251	289	37,6		251		287
	009			251		384

* normalized to the intensity for the external scattering geometry (without prism) with the same angle of incidence β_1 (= arcsin {(sin

aspp)/n).

トラスプリズム/空隙/銅フタロシアニン/白金試料の 図2に本発明のラマン散乱光増強装置によるバイヤシュ CuPcのラマンスペクトルの入射角(ai)依存性を

P共鳴条件下、及び(下)同じ試料の外部反射配置(同 一入射角)での測定結果を示す(但し、真の強度はこの 【0014】図4に本発明のラマン散乱光増強装置によ る白金表面のCuPcのラマンスペクトル:(上)SP 1/65088).

[0015]

【発明の効果】このように、この発明のラマン散乱光増 強装置ではATR法により、プリズム底面への入射角と り一義的に決まる共鳴条件に一致させることにより、金 属表面プラズモンを励起する (入射チャンネル)。それ によって増強された金属表面近傍の電場は、理論計算に より金属の誘電率に依存するが、金・銀・銅以外の遷移 金属についても充分大きいことが確められた。この局所 バンド強度を増強する。SPPコーン内に放射されるラ マン散乱光(放射チャンネル)を全て集光し分光器に伝 達することにより、非常に効率的なラマン散乱光の増強 電場により金属表面近傍に存在する化学種からのラマン ギャップ厚さを系の構成要素の誘電率や励起波長等によ

ン散乱光増強装置によれば、金・銀・銅に加えて白金や る。かつ水溶液媒質で付加的な増強が得られるので、真 空中、空気媒質中の金属表面のみならず電極/溶液界面 の分光分析法として有用である。可視光照射装置4から の可視光のp - 偏光入射光10のバイヤシュトラスプリ 【0016】以上説明したように、本発明に係わるラマ ニッケル等、非常に多くの遷移金属付近に存在する任意 の化学種からのラマン散乱光強度を約100倍増強でき が達成される。

は、基板2からの反射率を光検出器6によりモニタする ことで、表面プラズモンSPPの共鳴角及び最適空隙厚 さに容易に調整されるので、表面プラズモンSPPを良 好に発生させることができると共に、装置の操作も容易 ズム13の底面15への入射角16及び空隙厚さ18

[0017] である。

【図面の簡単な説明】

[0018]

【図1】本発明のラマン散乱光増強装置の構成説明図。

[0019]

【図2】本発明のラマン散乱光増強装置によるバイヤシ ュトラスプ・リズム/空隙/網フタロシアニン/白金試料 のCuPcのラマンスペクトルの入射角(αi)依存性 を示すグラフ。

[0020]

のATR反射率及びCuPcのラマンバンド (1530 エトラスプリズム/空隙/蜩フタロシアニン/白金試料 c m-1, A_{1g})の強度の入射角(A)及び空隙厚さ依存 【図3】本発明のラマン散乱光増強装置によるバイヤシ 性(B)を示すグラフ、それぞれ(a)実験値及び

(b) 計算値を示すグラフ。

[0021]

【図4】本発明のラマン散乱光増強装置による白金表面 のCuPcのラマンスペクトル: (上)SPP共鳴条件 下、及び(下)同じ試料の外部反射配置(同一入射角) での測定結果 (但し、真の強度はこの1/65)。

[0022]

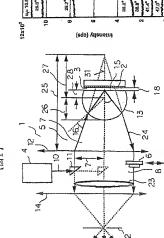
1 ラマン散乱光増強装置 【符号の説明】

特開平9-257578 (2)

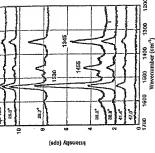
a de la companya de l	4	/ f (::) は 田い七緒 1 年米以 ト バイセシートラップ
3 副型	I)	、ソノは、出さい形は飛行来のハイトンはアンベノ
4 可視光照射装置	リズ	リズムにより決まる関数)
5 照射·集光光学系	18	空隙厚さ
6 光検出器	21	21 ラマン散乱光光束
7 照射光学系	22	入射スリット
8 集光光学系	23	SPPコーン
10 可視光のP~偏向光	24	ラマン散乱光
1.1 微小三角プリズム	2 5	焦点距離
12 第一の集光レンズ	26	半径で
13 バイヤシュトラスアリズム	2.7	r×n (n:屈折舉)
14 第二の集光レンズ	28	r/n
15 底面	31	仮想的な入射角 eta_1 (=arcsin (sin $lpha$
16 入射角(α1)	, (;	i) / n })
17 入射光の光軸からの高さ (y) : $\alpha_1=f(y)$		

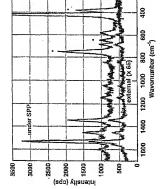
[図]

[図2]



2





[X4]



